

ULRICH KRÜERKE

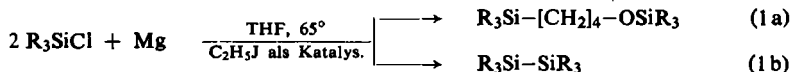
Halogen-Austausch an Chlorsilanen und die Tetrahydrofuran-Spaltung durch Brom- und Jodsilane

Aus dem Laboratorium der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 26. Juni 1961)

Tetrahydrofuran (THF) reagiert schon bei Raumtemperatur mit Brom- und Jodsilanen unter Bildung von 4-Brom- bzw. 4-Jod-butyloxysilanen. Es wird dagegen von Siliciumtetrachlorid und Organochlorsilanen auch bei 65° praktisch nicht angegriffen. Enthält das Chlorsilan-THF-Gemisch jedoch Alkylmagnesiumbromid oder Magnesiumbromid bzw. -jodid, so entstehen ebenfalls 4-Brom- bzw. 4-Jod-butyloxysilane. Es konnte gezeigt werden, daß dieser THF-Spaltung ein Halogenaustausch zwischen Chlorsilan und $MgBr_2$ (MgJ_2) oder $RMgBr$ vorausgeht. Substitutionen an $SiCl_4$ oder Organochlorsilanen mit Grignard-Verbindungen müssen in THF-Lösung daher mit Organomagnesiumchloriden durchgeführt werden.

Kürzlich berichteten W. STEUDEL und H. GILMAN¹⁾ über Reaktionen von Organomonohalogen-silanen mit Magnesium in THF*), die je nach der Art des organischen Substituenten am Silicium in zwei verschiedenen Richtungen ablaufen:



Trialkyl-[4-trialkylsilyl-butyloxy]-silane nach (1a) entstehen infolge THF-Spaltung bei aliphatischen Substituenten ($R = CH_3$), Disilane nach (1b) bilden sich aus disubstituierten Chlorsilanen vom Typ Ph_2HSiCl oder $PhRHSiCl$ ($R = CH_3$ und C_2H_5). Beide Reaktionen werden durch Äthyljodid (auch Äthylbromid) und MgJ_2 katalysiert. Die Deutung der Reaktion (1a) als THF-Spaltung durch MgJ_2 und Folgereaktionen eines 4-Jod-butyloxy-magnesiumjodids mit $(CH_3)_3SiCl$ und Magnesium zu $(CH_3)_3Si[CH_2]_4OSi(CH_3)_3$ ist der Anlaß zu dem folgenden Bericht über eigene Beobachtungen, die bei der Einwirkung von $RMgBr$, $MgBr_2$ und MgJ_2 auf Chlorsilane in THF bei 50–60° gemacht wurden und eine andere Deutung der THF-Spaltung nach (1a) erfordern.

Bei Umsetzungen von $SiCl_4$ mit C_2H_5MgBr oder $HC\equiv CMgBr$ (Mol.-Verh. 1:1) in THF-Lösung ergab sich, daß bei Raumtemperatur nach 17stdg. Einwirkung überraschenderweise 60–70% des eingesetzten $SiCl_4$ zurückgewonnen werden und die erwünschten Chlorsilane $C_2H_5SiCl_3$ bzw. $HC\equiv CSiCl_3$ ²⁾ nur in Ausbeuten von maximal 15% entstehen. Bei dem Versuch, durch Erhitzen der Reaktionsgemische auf 50–60° die Ausbeuten an Organo-trichlorsilanen zu steigern, bildeten sich dagegen hauptsächlich hochsiedende, hydrolysierbare Öle (Siedepunkte bei 0.3–0.5 Torr:

*) Tetrahydrofuran.

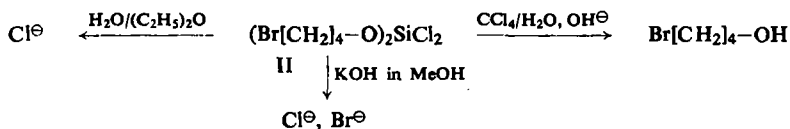
1) J. Amer. chem. Soc. **82**, 6129 [1960]. 2) Über Äthynylsilane wird demnächst berichtet.

40–60°, 110–130° und höher), aus denen nur in einem Falle durch mehrfache Destillation Äthyl-[4-brom-butyloxy]-dichlorsilan,



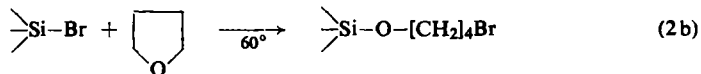
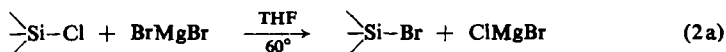
als reine Substanz abzutrennen war. Demnach hatte bei 60° eine Spaltung des THF stattgefunden; überraschend war jedoch das Auftreten des Bromatoms der Grignard-Verbindung in der Butyloxygruppe.

Um eine Substitution zu vermeiden und damit übersichtlichere Verhältnisse zu schaffen, ließen wir unter gleichen Bedingungen auf Siliciumtetrachlorid in THF eine äquivalente Menge Magnesiumbromid einwirken und isolierten als Hauptprodukt der Reaktion ein ebenfalls hochsiedendes, jedoch einheitliches Öl. Es wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und folgende Abbaureaktionen als Bis-[4-brom-butyloxy]-dichlorsilan (II) identifiziert:



Auch hier waren ausschließlich *Brombutyloxy*-Gruppen als Liganden am Silicium festzustellen.

Da bei längerem Erhitzen einer Lösung von Magnesiumbromid in THF auf 60° keine Spaltung zu 4-Brom-butyloxy-magnesiumbromid beobachtet wurde, ließ sich das Auftreten von Brombutyloxysilanen nur durch intermediäre Bildung von Bromsilanen und deren Reaktion mit THF nach den folgenden Gleichungen erklären:



Chlorsilane selbst reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht mit THF; ferner wäre ein nachträglicher Cl/Br-Austausch an einer Chlorbutyloxygruppe unwahrscheinlich.

Durch Verwendung inerte Lösungsmittel konnte nun gezeigt werden, daß ein Halogenaustausch am Silicium nach (2a) schon oberhalb von 35° stattfindet. So ergab die Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Magnesiumbromid in siedendem Diäthyläther Trimethylbromsilan in 40-proz. Ausbeute. Siliciumtetrachlorid wurde unter gleichen Bedingungen zu etwa 30% in Trichlorbromsilan übergeführt. Diäthyläther ist gegenüber Säurehalogeniden stabiler als THF, so daß eine anschließende Ätherspaltung nach (2b) nicht eintritt. Bei dem Versuch, in Trimethylchlorsilan Chlor mit MgJ_2 gegen Jod auszutauschen, reagierte dagegen auch der Diäthyläther teilweise mit dem primär gebildeten Trimethyljodsilan zu Äthyljodid und Trimethyläthoxysilan. Wir verwendeten daher Xylol als Reaktionsmedium und erhielten trotz der Unlöslichkeit des Magnesiumjodids nach 3-stdg. Reaktion eine 60-proz. Ausbeute an reinem Trimethyljodsilan. Bei der Einwirkung von Magnesiumbromid auf Dimethyldichlorsilan in Diäthyläther konnten ca. 25% und in Xylol ca. 40% des Chlorsilans

in ein Gemisch von Dimethylchlorbromsilan und Dimethyldibromsilan umgewandelt werden. In Dibutyläther bei 80° führte diese Reaktion unter Ätherspaltung zur Bildung von n-Butylbromid und Dimethylbutyloxysilan. Von den aromatisch substituierten Chlorsilanen ließ sich bisher Triphenylchlorsilan durch Magnesiumbromid in sied. Benzol oder Toluol in Triphenylbromsilan umwandeln; bei der Umsetzung mit Magnesiumjodid in sied. Toluol war jedoch die Bildung eines Jodsilans nicht eindeutig festzustellen.

Nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial scheint bei Reaktionen in aromatischen Kohlenwasserstoffen auch bei einem Überschuß an Magnesiumhalogenid nur ein Chloratom leicht ersetzbar zu sein. In THF-Lösung werden dagegen auch weitere Chloratome glatt ausgetauscht, wie aus den Umsetzungen von Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan und Siliciumtetrachlorid mit Magnesiumbromid (vgl. Tab. 1) hervorgeht.

Tab. 1. Umsetzungen von Chlorsilanen mit Magnesiumhalogeniden in sied. Tetrahydrofuran

Komponenten (Molverhältnis)	Reaktionsprodukte	Sdp./Torr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ CH_3SiCl_3 SiCl_4	$+ \text{MgBr}_2 (1:1)$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{CH}_2]_4\text{Br}$ III 75.5°/11
		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})_2$ 3) V 115°/0.35
		$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})_2\text{Cl}$ VI 123°/0.3
		$\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})_2\text{Cl}_2$ II 118°/0.3 131°/0.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	$+ \text{MgJ}_2 (1:1)$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}-[\text{CH}_2]_4\text{Br}$ VII Schmp. 68–69°
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{CH}_2]_4\text{J}$ IV 87.5°/10 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}-[\text{CH}_2]_4\text{J}$ VIII Schmp. 65–70°
SiCl_4	$+ \text{MgBr}_2$ (1:2) (1:1)	$\text{Br}[\text{CH}_2]_4\text{Br}$ und 4-Brom-butyloxy-polysiloxane 4)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})_2\text{Cl}$		$\text{Br}[\text{CH}_2]_4\text{Br}$ und Methyl-[4-brom-butyloxy]-polysiloxane 4)

Da Magnesiumhalogenide nicht die Eigenschaften von Friedel-Crafts-Katalysatoren besitzen und dementsprechend keine Nebenreaktionen (z. B. Umlagerungen oder Spaltungen der Si–C-Bindung) hervorrufen, kann das Verfahren des Halogenaustausches für die Darstellung spezieller Brom- und Jodsilane von präparativem Interesse sein.

Ätherspaltungen durch Halogensilane gemäß (2b) sind bisher nur unter wesentlich schärferen Bedingungen untersucht worden 5); sie ergeben bei cyclischen Äthern oberhalb von 150° α,ω -Dihalogen-alkane und Polysiloxane. Wir ließen daher bei 55° Trimethylbromsilan auf THF einwirken und isolierten in 70-proz. Ausbeute das erwartete Trimethyl-[4-brom-butyloxy]-silan (III).

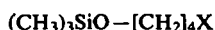
Sogar bei Raumtemperatur reagieren in 5 Tagen ca. 50% des eingesetzten Bromsilans mit überschüssigem THF unter Bildung der gleichen Verbindung III. Trimethyljodsilan und THF setzen sich bei Raumtemperatur augenblicklich unter starker

3) Eine in geringer Menge bei ca. 55°/0.7 Torr destillierende Fraktion bestand aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})\text{Br}$.

4) Nicht näher identifiziert.

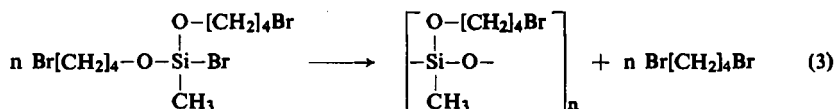
5) M. KUMADA und H. HATTORI, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 56, 269 [1953], zit. nach C. A. 1954, 10543; J. Inst. Polytechn., Osaka City Univ. C 3, 77 [1952], zit. nach C. A. 1954, 7542.

Wärmetönung um und bilden quantitativ Trimethyl-[4-jod-butyloxy]-silan (IV).



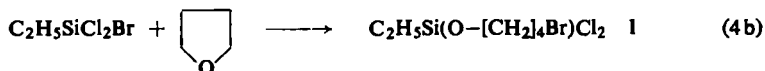
Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Kombination von Halogenaustausch und THF-Spaltung, wie sie ursprünglich bei Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen in THF (vgl. oben, Verbindung I) beobachtet wurde. Aus der Bildung und Stabilität der 4-Brom-butyloxy-chlorsilane II und VI geht hervor, daß siedendes THF nur von Brom- und Jodsilanen mit merkbarer Geschwindigkeit angegriffen wird. Versucht man, aus VI durch weitere Umsetzung mit Magnesiumbromid in THF Methyl-tris-[4-brom-butyloxy]-silan darzustellen, so erhält man neben nicht destillierbaren Polysiloxan-Ölen als flüchtiges Produkt nur 1,4-Dibrom-butan.

Das durch Halogenaustausch zunächst entstandene Methyl-bis-[4-brom-butyloxy]-bromsilan, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-[\text{CH}_2]_4\text{Br})_2\text{Br}$, muß daher gemäß Gleichung (3) schneller mit sich selbst als mit THF reagieren.



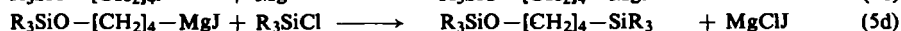
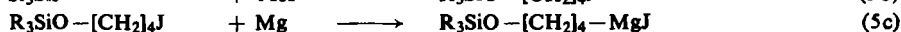
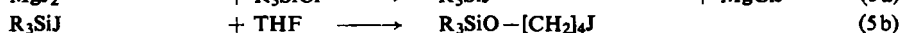
In Übereinstimmung damit war es nicht möglich, Tetrakis-[4-brom-butyloxy]-silan aus Siliciumtetrachlorid und einer zu vollständigem Halogenaustausch ausreichenden Menge Magnesiumbromid (Mol.-Verh. 1:2) in THF darzustellen. Als Zwischenprodukte gebildete [4-Brom-butyloxy]-bromsilane, $(\text{Br}[\text{CH}_2]_4-\text{O})_n\text{SiBr}_{4-n}$, zersetzen sich ebenfalls nach Gl. (3), im Gegensatz zu entsprechenden Chlorsilanen wie z. B. Verbindung II.

Die Versuchsergebnisse erklären, warum bei Umsetzungen von Chlorsilanen mit Organo-magnesiumbromiden oder -jodiden in THF unter Umständen nur geringe Ausbeuten an höher substituierten Chlorsilanen erhalten werden: Neben der Cl-Substitution am Si findet ein Halogenaustausch statt, der wegen der Empfindlichkeit des THF gegen Brom- und Jodsilane eine Ätherspaltung zur Folge hat, z. B.



Bei Substitution an Chlorsilanen mit Grignard-Verbindungen in THF-Lösung müssen daher Organo-magnesiumchloride verwendet werden⁶⁾.

Die Bildung von Trialkyl-[4-trialkylsilyl-butyloxy]-silanen nach (1a) ist nach diesen Erfahrungen wahrscheinlich durch folgende Einzelreaktionen zu erklären:



⁶⁾ Schon R. N. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 69, 717 [1947], fand bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther bei einem größeren Ansatz neben $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}$ auch $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiBr}$. Ein Halogenaustausch zwischen Halogensilanen und Grignard-Verbindungen in Äther wurde auf Grund kinetischer Messungen auch von A. F. REID und C. J. WILKINS, J. chem. Soc. [London] 1955, 4029, vermutet.

Der tatsächliche Katalysator ist also Magnesiumjodid, das nach (5a) das Chlorsilan in Jodsilan überführt und dadurch eine THF-Spaltung ermöglicht (5b). 4-Halogen-butyloxysilane reagieren mit Magnesium glatt nach (5c) zur Grignard-Verbindung⁷⁾; in der anschließenden Umsetzung mit Chlorsilan (5d) wird der Katalysator zurückgebildet. Dadurch wird verständlich, warum bei Verwendung geringer Mengen Äthyljodid für eine vollständige Umsetzung des Chlorsilans bei 60° nach STEUDEL und GILMAN¹⁾ mehrere Tage notwendig sind, während mit größeren Mengen Äthyljodid oder einer äquivalenten Menge Magnesiumjodid die Reaktion in 7 Stdn. beendet ist.

Wahrscheinlich wird auch die Kupplung aromatischer Chlorsilane nach (1b) durch primäre Bildung von Brom- und Jodsilanen begünstigt. Beispielsweise ergibt die Umsetzung von $(C_6H_5)_2HSiCl$ mit Natrium in Xylol nur 10% Ausbeute an $(C_6H_5)_2HSiSiH(C_6H_5)_2$, dagegen 65% Ausbeute mit Magnesium in THF in Gegenwart solcher Katalysatoren, die Magnesiumjodid (oder -bromid) bilden können. Die Beobachtung, daß $(C_6H_5)_2HSiBr$ doppelt so schnell reagiert wie das entsprechende Chlorsilan¹⁾, unterstützt diese Annahme ebenfalls.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN bin ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

(Mitbearbeitet von ETIENNE WITTOUCK)

Halogenaustausch an Chlorsilanen

Trimethylchlorsilan: 55 g (0.3 Mol) *Magnesiumbromid*⁸⁾ wurden in 200 ccm Äther gelöst (Bildung eines flüssigen, in Äther unlöslichen Ätherats) und mit 32.4 g (0.3 Mol) *Trimethylchlorsilan* unter kräftigem Rühren 22 Stdn. gekocht. Während der Reaktion entstand zum Teil kristallines Magnesiumhalogenid-ätherat. Der Hauptteil des Lösungsmittels wurde abdestilliert, die restlichen flüchtigen Produkte i. Vak. in eine Kühlfalle kondensiert und in einer Füllkörper-Kolonnen fraktioniert. Es destillierten bei 55–62° ca. 8 g (25%) *Trimethylchlorsilan*, dann ca. 3 g einer Zwischenfraktion und bei 75–85° (Hauptmenge bei 79–81°) 16.7 g *Trimethylbromsilan* (38% Ausb.).

Bei der Umsetzung gleicher Mengen der Komponenten in 150 ccm Xylol bei einer Innentemperatur von 105–110° ließ sich der Halogenaustausch am Ansteigen der Dampf Temperatur von 70 auf 90° in 3 Stdn. verfolgen. Nach Absaugen der Magnesiumsalze ergab die Fraktionierung des klaren Filtrats 26 g *Trimethylbromsilan* (57% Ausb.), Sdp. 75–82°.

Zur Untersuchung eines Chlor/Jod-Austausches wurden 38 g (0.35 Mol) *Trimethylchlorsilan* und 97 g (0.35 Mol) *Magnesiumjodid*⁹⁾ in 200 ccm Xylol unter Ausschluß von Licht und in N₂-Atmosphäre auf 70° erhitzt. Da beim Anstieg der Innentemperatur auf 110° in 3½ Stdn.

*) Die Analysen wurden von D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET in unserem Laboratorium ausgeführt.

7) J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 74, 1003 [1952].

8) Wasserfreies Magnesiumbromid wurde durch Reaktion von Dibromäthan mit Magnesiumspänen in Äther und 3stdg. Erhitzen des auskristallisierenden Magnesiumbromid-ätherats i. Vak. auf 150° dargestellt.

9) Darstellung aus Magnesiumspänen und Jod in siedendem Äther und Erhitzen des Ätherats i. Vak. auf 150°.

der Rückfluß vollständig aufhörte, wurde unterbrochen, abgesaugt und fraktioniert. Nach ca. 7 g Vorlauf bis 101° destillierten bei 102–111° (konstant bei 108°) 43 g *Trimethyljodsilan* (61% Ausb.) als schwach violette Flüssigkeit.

Dimethyldichlorsilan: Nach 22stdg. Reaktion zwischen *Dimethyldichlorsilan* und *Magnesiumbromid* (Mol.-Verh. 1:1,3) in siedendem Äther und üblicher Aufarbeitung wurden 50% des eingesetzten Chlorsilans zurückgewonnen. Eine zwischen 86 und 115° destillierende Fraktion bestand aus einem Gemisch von *Dimethylchlorbromsilan* und *Dimethyldibromsilan* (Gesamtausb. ca. 25%, Sdp. nach Lit.: 90 bzw. 112°).

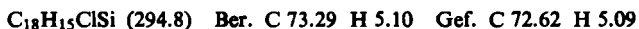
Bei der Umsetzung der Komponenten in Xylol bei 80–110° ließen sich nach 3 Stdn. die beiden Halogensilane in je 20% Ausb. isolieren.

20stdg. Reaktion von 26 g (0.20 Mol) *Dimethyldichlorsilan* mit 50 g (0.27 Mol) *Magnesiumbromid* in 170 ccm Di-*n*-butyläther bei 80–90° ergab infolge Ätherspaltung 15.3 g *n*-*Butylbromid* vom Sdp. 100–101°, n_D^{20} 1.4332, und 35 g einer stechend riechenden Fraktion vom Sdp.₁₁ 30.5–31.0°; sie bestand aus einem nicht trennbaren Gemisch von *Di-n-butyläther* (Sdp. 142°) und *Dimethylbutyloxychlorsilan*, (CH₃)₂Si(OC₄H₉)Cl, Sdp. 142°¹⁰), dessen Anwesenheit im IR-Spektrum und durch den Nachweis von hydrolysierbarem Chlor festzustellen war. Die Bildung von *Dimethylbutyloxychlorsilan* zeigt, daß im wesentlichen nur ein Chloratom gegen Brom ausgetauscht wird.

Siliciumtetrachlorid: Nach 40stdg. Erhitzen von 51 g (0.3 Mol) *Siliciumtetrachlorid* und 55 g (0.3 Mol) *Magnesiumbromid* in 200 ccm Äther destillierten neben nicht umgesetztem *Siliciumtetrachlorid* bei 71–81° (konstant bei 79°) 8 g einer Fraktion, die Brom enthielt und aus *Trichlorbromsilan* bestehen mußte (ca. 10% Ausb.). Nach 20stdg. Reaktion in 150 ccm Xylol bei 105° war kein Halogen austausch festzustellen. 38 g (75%) des eingesetzten *Siliciumtetrachlorids* destillierten konstant bei 57°; in 3.7 g einer Zwischenfraktion bis 135° (Xylol) war Brom nur in Spuren nachzuweisen.

Triphenylchlorsilan: 14.7 g (50 mMol) *Triphenylchlorsilan* und 12.9 g (70 mMol) *Magnesiumbromid* wurden in 50 ccm Toluol 20 Stdn. gekocht. Nach Absaugen der Magnesiumsalze und Konzentrieren der Lösung kristallisierten 10.4 g *Triphenylbromsilan*, Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 121–123° (Lit.: 120–121°¹¹). Das IR-Spektrum zeigte, daß die Substanz etwas *Triphenylsilanol* (Banden bei 3.1 μ und 11.7–12.0 μ bzw. 3226 und 855 bis 833/cm) enthielt; Chlor war jedoch qualitativ nicht mehr nachzuweisen.

Nach 20stdg. Reaktion von 14.7 g (50 mMol) *Triphenylchlorsilan* mit 19.5 g (70 mMol) feingepulvertem *Magnesiumjodid* in 50 ccm siedendem Toluol bestanden die abgetrennten Kristallfraktionen (ca. 8.0 g) im wesentlichen aus *Triphenylchlorsilan* mit Schmp. zwischen 98 und 106°.



Die Produkte wurden jedoch beim Aufbewahren gelb, entwickelten Halogenwasserstoff und ergaben beim Umkristallisieren aus Petroläther violette Lösungen.

Diphenyldichlorsilan: 34 g (0.13 Mol) *Diphenyldichlorsilan* wurden in 150 ccm Benzol mit 59 g (0.32 Mol) *Magnesiumbromid* 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Bei der Destillation gingen bei 103–105°/0.7 Torr 18 g Ausgangsprodukt über; weitere 7 g destillierten ohne konstanten Sdp. zwischen 105 und 150°. In allen Fraktionen konnte Brom nachgewiesen werden. Es war jedoch auch bei wiederholter Destillation nicht möglich, das anscheinend in geringer Menge gebildete *Diphenylchlorbromsilan* abzutrennen. Eine Umsetzung in siedendem Toluol führte zum gleichen Ergebnis.

¹⁰) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 138 [1946].

¹¹) P. A. McCUSKER und E. L. REILLY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1583 [1953].

Tetrahydrofuran-Spaltung

Trimethylbromsilan: 26.4 g *Trimethylbromsilan* in 200 ccm THF ergaben nach 22stdg. Erhitzen auf 55–60° und Entfernung des überschüssigen THF i. Vak. bei Raumtemperatur ein gelbliches Öl, aus dem durch Destillation 26 g (70% Ausb.) *Trimethyl-(4-brom-butyloxy)-silan* (III) gewonnen wurden: Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 75.5°, n_D^{20} 1.4580.

C₇H₁₇BrOSi (225.2) Ber. C 37.34 H 7.60 Br 35.50 Gef. C 37.67 H 7.85 Br 34.87

Zum Nachweis der Brombutyloxygruppe ließen wir 22.5 g III in 80 ccm CCl₄ bei 20° 15 Stdn. mit Wasser reagieren. In der getrockneten CCl₄-Phase befand sich ein Öl, aus dem bei 56–58°/2 Torr 10 g *4-Brom-butanol-(1)* als farbloses Öl destillierten, 67% Ausb. Der mit α -Naphthylisocyanat hergestellte *N-Naphthylcarbaminsäure-4-brombutylester* kristallisierte aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 80–81°.

C₁₅H₁₆BrNO₂ (322.2) Ber. C 55.91 H 5.01 N 4.35 Gef. C 56.21 H 4.94 N 4.27

Bei Raumtemperatur ergaben 19 g *Trimethylbromsilan* in 30 ccm THF nach 5tägigem Aufbewahren 13.7 g der Verbindung III, die bei 72–73°/10 Torr destillierte (49% Ausb.).

Trimethyljodsilan: Bei der Zugabe von 50 ccm THF zu 22.5 g *Trimethyljodsilan* erwärmte sich das Gemisch augenblicklich auf 50–60°. Nach 1stdg. Stehenlassen wurde THF i. Vak. entfernt. Der Rest destillierte rückstandslos bei 90–93°/13 Torr als gelbes Öl: 29.5 g (96% Ausb.) *Trimethyl-(4-jod-butyloxy)-silan* (IV). Die Verbindung färbte sich in wenigen Stdn. rot; bei erneuter Destillation gingen einige ccm fast farblos bei 87.5°/10 Torr über.

C₇H₁₇JOSi (272.2) Ber. C 30.88 H 6.29 Gef. C 30.23 H 6.05

Triphenylbromsilan: 6.1 g *Triphenylbromsilan* (verunreinigt mit Triphenylsilanol) wurden in 150 ccm THF 5 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abziehen des THF i. Vak. und Aufnehmen in Petroläther kristallisierte das Silanol. Bei der Chromatographie wurde aus der Benzolfraktion ca. 1 g *Triphenyl-(4-brom-butyloxy)-silan* (VII), Schmp. 68–69°, isoliert.

Halogenaustausch und Tetrahydrofuran-Spaltung

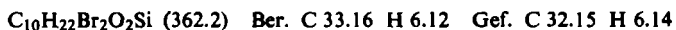
Wenn nicht anders beschrieben, wurde folgendermaßen verfahren: Langsame Zugabe von *Magnesiumbromid* zu 200–400 ccm THF unter Rühren (starke Solvatationswärme!), Zugabe des *Chlorsilans* und unter Rühren Erhitzen auf 55–60°, wobei sich das *Magnesiumbromid* vollständig löste. Nach einigen Stdn. begann im allgemeinen feinkristallines *Magnesiumchlorid* auszufallen. *Magnesiumjodid* löst sich auch in heißem THF nur wenig, so daß in diesem Fall die Umwandlung in *Magnesiumchlorid* nicht zu erkennen war. Insgesamt wurde bis zu 20 Stdn. erhitzt, dann der Überschuß THF abdestilliert und der Salzurückstand mit absol. Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt wurden die Reaktionsprodukte i. Vak. unter Erhitzen bis zu 200° in eine Kühlfalle kondensiert, um den Rest der durch Äther gelösten Magnesiumsalze abzutrennen. Dann folgte die Fraktionierung des Kondensats.

Trimethylchlorsilan: 30 g (0.28 Mol) *Trimethylchlorsilan* und 51 g (0.28 Mol) *Magnesiumbromid* in 300 ccm THF ergaben neben geringen Mengen Vorlauf und Rückstand 34.5 g (55% Ausb.) *Trimethyl-(4-brom-butyloxy)-silan* (III) als farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 74–76°, n_D^{20} 1.4586. Nach Schütteln der Ätherlösung einer Substanzprobe mit Wasser fiel der Halogenid-Nachweis negativ aus; kurzes Aufkochen mit 10-proz. Natronlauge führte zur Hydrolyse der Brombutyloxygruppe: stark positive Bromid-Reaktion.

Nach Zugabe von 20.5 g (0.19 Mol) *Trimethylchlorsilan* zu einer Suspension von 30 g (0.11 Mol) *Magnesiumjodid* in THF von 60° löste sich das Salz in wenigen Minuten vollständig auf; anscheinend trat sofort Halogenaustausch unter Bildung des besser löslichen *Magnesiumchlorids* ein. Nach 4stdg. Erhitzen auf 60° wurden 32.5 g (63% Ausb.) *Trimethyl-*

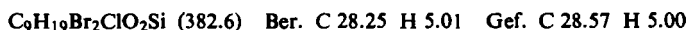
[4-jod-butyloxy]-silan (IV) als rotes Öl vom Sdp.₁₃ 90–93° isoliert; bei erneuter Destillation Sdp.₁₀ 87.5°.

Dimethyldichlorsilan: 38.8 g (0.3 Mol) *Dimethyldichlorsilan* und 55 g (0.3 Mol) *Magnesiumbromid* in 300 ccm THF 23 Stdn. bei 60°; nach ca. 10 Stdn. kristallisierte Magnesiumchlorid aus. Aus dem Rohprodukt (ca. 80 g eines gelben, stechend riechenden Öles) wurde durch mehrfache Destillation als Hauptbestandteil *Dimethyl-bis-[4-brom-butyloxy]-silan* (V), Sdp._{0.35} 115°, abgetrennt.



Die Verbindung enthielt kein mit Wasser abhydrolysierbares Halogen. Eine bei 54°/0.7 Torr siedende Fraktion rauchte stark an feuchter Luft und enthielt als hydrolysierbares Halogen Chlor und Brom. Nach den Analysenwerten (Gef. C 27.08, H 5.26) und dem IR-Spektrum lag ein Gemisch etwa gleicher Mengen *Dimethyl-[4-brom-butyloxy]-chlorsilan* (Ber. C 29.34, H 5.75) und *Dimethyl-[4-brom-butyloxy]-bromsilan* (Ber. C 24.84, H 4.87) vor.

Methyltrichlorsilan: 44.7 g (0.3 Mol) *Methyltrichlorsilan* und 55 g (0.3 Mol) *Magnesiumbromid* in 300 ccm THF, 23 Stdn., ergaben als einziges Reaktionsprodukt 73 g (64% Ausb.) *Methyl-bis-[4-brom-butyloxy]-chlorsilan* (VI) als stechend riechendes, farbloses Öl, Sdp._{0.4} 122–124°, Sdp._{0.9} 132–134°.



In Ätherlösung wurden bei kurzem Schütteln mit Wasser nur Chloridionen gebildet.

Bei der weiteren 15 stdg. Umsetzung von 17.2 g (45 mMol) VI mit 8.5 g (46 mMol) *Magnesiumbromid* in 150 ccm siedendem THF konnte nur *1.4-Dibrom-butan*, Sdp._{1.2} 36–40°, n_D^{25} 1.5122, abgetrennt werden. Das zurückbleibende, bis 200°/0.5 Torr nicht destillierbare Öl, war nach dem IR-Spektrum ein *Polysiloxan*, das Methyl- und Brombutyloxygruppen enthielt.

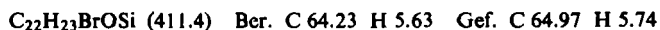
Siliciumtetrachlorid: 58 g (0.34 Mol) *Siliciumtetrachlorid* und 63 g (0.34 Mol) *Magnesiumbromid* in 300 ccm THF ergaben nach 22 stdg. Reaktion bei 55–60° 64 g (47% Ausb.) *Bis-[4-brom-butyloxy]-dichlorsilan* (II) als farbloses, an feuchter Luft schnell hydrolysierendes Öl, Sdp._{0.5} 131°.



Bei der Hydrolyse in CCl₄-Lösung mit *n* NaOH wurde *4-Brom-butanol-(1)* isoliert und als α -Naphthylcarbamidsäureester, Schmp. 79°, identifiziert. Nach Zersetzung mit Wasser in Ätherlösung waren nur Chloridionen nachzuweisen.

Nach 22 stdg. Reaktion von 36 g (0.21 Mol) *Siliciumtetrachlorid* mit 79 g (0.43 Mol) *Magnesiumbromid* in 450 ccm THF bei 55° konnte aus dem dunklen, an feuchter Luft rauchenden Öl nur *1.4-Dibrom-butan*, Sdp.₁₁ 67–69°, n_D^{25} 1.5090, herausdestilliert werden. Der Rückstand war ein [4-Brom-butyloxy]-bromsiloxan, das beim Erhitzen i. Vak. unter Abspaltung flüchtiger Produkte (1.4-Dibrom-butan?) weiter kondensierte und verharzte.

Triphenylchlorsilan: 7.4 g (25 mMol) *Triphenylchlorsilan* und 6.5 g (35 mMol) *Magnesiumbromid* wurden in 70 ccm THF 22 Stdn. auf 65° erhitzt. Das gebildete Öl kristallisierte erst nach Chromatographie an Al₂O₃ aus der Petroläther/Benzol-Fraktion und ergab nach Umkristallisieren aus Petroläther 2.9 g (28% Ausb.) *Triphenyl-[4-brom-butyloxy]-silan* (VII) in farblosen Prismen vom Schmp. 67–68°.



Bei entsprechender 5 stdg. Reaktion mit *Magnesiumjodid* wurden neben 1 g *Triphenylsilanol*, Schmp. 149–153°, 5.35 g (47% Ausb.) *Triphenyl-[4-jod-butyloxy]-silan* (VIII) in

gelblichen, unregelmäßigen Blättchen isoliert. Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 63–66°.

$C_{22}H_{23}JO_2Si$ (458.4) Ber. C 57.64 H 5.06 Gef. C 57.20 H 4.94

Siliciumtetrachlorid und Äthylmagnesiumbromid: Nach Zugabe von ca. 0.8 Mol Äthylmagnesiumbromid in 400 ccm THF zu 170 g (1 Mol) Siliciumtetrachlorid in 250 ccm THF bei 35° wurde das Gemisch 17 Stdn. auf 50–55° erwärmt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch Abkondensieren i. Vak. und Extraktion der Salze mit Äther aufgearbeitet. Zunächst ließen sich durch Destillation ca. 15 g Siliciumtetrachlorid und nur einige ccm einer Äthyltrichlorsilan-Fraktion (Sdp. bis 100°) isolieren. Der Hauptteil der Reaktionsprodukte bestand aus schwer flüchtigen, hydrolysierbaren Ölen, die bei 50–60°/0.5 Torr und 120 bis 130°/0.5 Torr destillierten. Da bei allen daraus abgetrennten Fraktionen das Molverhältnis Halogen : Silicium gleich 3 war, bestanden die Öle offenbar aus Äthyl-[halogen-butyloxy]-halogensilanen, $C_2H_5(X[CH_2]_4-O)_nSiX'_{3-n}$. Als reine Substanz konnte jedoch nur Äthyl-[4-brom-butyloxy]-dichlorsilan (I), Sdp._{0,4} 59.3°, isoliert werden.

$C_6H_{13}BrCl_2OSi$ (280.1) Ber. C 25.73 H 4.68 Si 10.02 Gef. C 25.66 H 4.49 Si 10.18

Bei schwach alkalischer Hydrolyse von I in CCl_4/H_2O entstand 4-Brom-butanol-(1), Sdp._{0,4} 46°, Schmp. des α -Naphthylcarbaminsäureesters 80–81°.